

**POLYMER FLUORESCENT SUBSTANCE, ITS PREPARATION PROCESS AND POLYMER LUMINESCENT ELEMENT****Publication number:** JP2001247861 (A)**Also published as:****Publication date:** 2001-09-14 WO02102925 (A1)**Inventor(s):** DOI HIDEJI; NOGUCHI MASANOBU; TSUBATA YOSHIAKI**Applicant(s):** SUMITOMO CHEMICAL CO**Classification:****- international:** G02F1/13357; C08G61/00; C08G61/02; C09K11/06;  
H01L51/30; H01L51/50; G02F1/13; C08G61/00; C09K11/06;  
H01L51/05; H01L51/50; (IPC1-7): C09K11/06; C08G61/00;  
G02F1/13357; H05B33/14**- European:** H01L51/00M2B4; C08G61/02; C09K11/06; H01L51/00M2B**Application number:** JP20000384951 20001219**Priority number(s):** JP20000384951 20001219; JP19990360729 19991220;  
WO2001JP05219 20010619**Abstract of JP 2001247861 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polymer fluorescent substance showing an excellent solubility, to provide its preparation process, and to obtain a polymer fluorescent substance using this polymer fluorescent substance which has a high performance and may be efficiently driven at a low voltage.

**SOLUTION:** The preparation process of the polymer fluorescent substance contains a step wherein a crude polymer fluorescent substance which shows fluorescence at a solid state, has a number average molecular weight calculated as polystyrene of from 104 to 108 and contains one or more repeating units of the formula: Ar1-(CR1=CR2)n [wherein Ar1 is an arylene group or a heterocyclic group optionally having one or more substituents; R1 and R2 are each independently hydrogen, an aryl group, an alkyl group or a heterocyclic compound group which optionally has a substituent; and (n) is 0 or 1] is brought into contact with an alkali. The polymer fluorescent substance is prepared through the above process. The polymer fluorescent element contains this polymer fluorescent substance in its luminescent layer.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-247861

(P2001-247861A)

(43)公開日 平成13年9月14日 (2001.9.14)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 11/06  
C 0 8 G 61/00  
G 0 2 F 1/13357  
H 0 5 B 33/14

識別記号

6 8 0

F I

テマコード(参考)

C 0 9 K 11/06  
C 0 8 G 61/00  
G 0 2 F 1/13357  
H 0 5 B 33/14

6 8 0

B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願2000-384951(P2000-384951)

(22)出願日 平成12年12月19日 (2000.12.19)

(31)優先権主張番号 特願平11-360729

(32)優先日 平成11年12月20日 (1999.12.20)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 土居 秀二

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式

会社内

(72)発明者 野口 公信

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式

会社内

(72)発明者 津幡 義昭

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式

会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54)【発明の名称】 高分子蛍光体、その製造方法および高分子発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【課題】溶解性に優れた高分子蛍光体、その製造方法および該高分子蛍光体を用いた低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子蛍光体を提供する

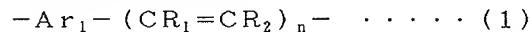
【解決手段】固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^4$ ~ $10^8$ であり、一般式1の繰り返し単位を1種類以上含む粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程を含む高分子蛍光体の製造方法。

$-Ar_1-(CR_1=CR_2)_n-\dots\dots\dots (1)$

[Ar<sub>1</sub>は1つ以上の置換基を有してもよいアリーレン基または複素環基であり、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は独立に水素、アルキル基、アリール基、複素環化合物基又はシアノ基を示し、アリール基と複素環化合物基はさらに置換基を有してもよく、nは0または1である。]上記方法で製造された高分子蛍光体、およびこの高分子蛍光体を発光層に含む高分子発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^4 \sim 10^8$ であり、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程を含むことを特徴とする高分子蛍光体の製造方法。



〔ここで、Ar<sub>1</sub>は、アリーレン基または複素環化合物基であり、無置換または1つ以上の置換基を有してもよい。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。アリール基および複素環化合物基は、さらに置換基を有してもよい。nは0または1である。〕

【請求項2】アルカリが、アンモニアまたはアミン類であることを特徴とする請求項1記載の高分子蛍光体の製造方法。

【請求項3】粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載の高分子蛍光体の製造方法。

【請求項4】請求項1～3のいずれかに記載の製造方法で製造されたことを特徴とする高分子蛍光体。

【請求項5】少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子であって、該発光層が請求項4記載の高分子蛍光体を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項6】陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項5記載の高分子発光素子。

【請求項7】陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項5記載の高分子発光素子。

【請求項8】陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項5記載の高分子発光素子。

【請求項9】請求項5～8のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項10】請求項5～8のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項11】請求項5～8のいずれかに記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項12】請求項5～8のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子蛍光体の製造方法およびそれを用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。

## 【0002】

【従来の技術】高分子量の発光材料（高分子蛍光体）は低分子系のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層を形成できることから種々検討されており、例えば、ポリ(p-フェニレンビニレン)（以下、PPVということがある。）[WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レターズ (App1. Phys. Lett. 第58巻、1982頁(1991年)など)、ポリフルオレン（ジャパンニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Jpn. J. App1. Phys.) 第30巻、L1941頁(1991年)】、ポリバラフェニレン誘導体（アドバンスト・マテリアルズ (Adv. Mater.) 第4巻、36頁(1992年)）などが開示されている。

【0003】溶媒に可溶で塗布法により発光層を形成できるという高分子蛍光体の特徴を生かすため、さらに溶解性に優れた高分子蛍光体が求められていた。

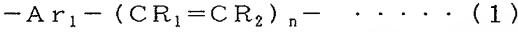
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、溶解性に優れた高分子蛍光体、その製造方法および該高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDを提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の高分子蛍光体をアルカリと接触させることで、高分子蛍光体の有機溶媒に対する溶解性が改善され、該高分子蛍光体を用いることにより、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDが得られることを見出し、本発明に至った。

【0006】すなわち本発明は、[1] 固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^4 \sim 10^8$ であり、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程を含む高分子蛍光体の製造方法に係るものである。



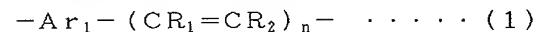
〔ここで、Ar<sub>1</sub>は、アリーレン基または複素環化合物基であり、無置換または1つ以上の置換基を有してもよい。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。アリール基および複素環化合物基は、さらに置換基を有してもよい。nは0または1である。〕また、本発明は、[2] 上記

[1]の製造方法で製造された高分子蛍光体に係るものである。また、本発明は、[3] 少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極

間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子であって、該発光層が、上記〔2〕の高分子蛍光体を含む高分子発光素子に係るものである。さらに本発明は、〔4〕上記〔3〕の高分子発光素子を用いた面状光源に係るものである。次いで本発明は、〔5〕上記〔3〕の高分子発光素子を用いたセグメント表示装置に係るものである。次に本発明は、〔6〕上記〔3〕の高分子発光素子を用いたドットマトリックス表示装置に係るものである。さらに本発明は、〔7〕前記〔3〕の高分子発光素子をバックライトとする液晶表示装置に係るものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の高分子蛍光体の製造方法およびそれを用いた高分子ＬＥＤについて詳細に説明する。本発明の高分子蛍光体の製造方法は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^4 \sim 10^8$ であり、下記式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含む粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程を含むことを特徴とする。



【0008】本発明の製造方法において、有機溶媒としては、粗高分子蛍光体を溶解できるものであれば特に限定されないが、均一にアルカリで処理するためには、十分に溶解していることが好ましいので、粗高分子蛍光体に対する良溶媒であることが好ましい。粗高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼン、ジオキサンなどが例示される。粗高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0009】本発明の製造方法で用いるアルカリとしては、pKa値が10以上のものであるものが好ましい。アルカリとしては、金属アルコキシド、金属水酸化物、金属アミド化合物、金属ハイドライド化合物、アンモニア、アミン類があげられる。金属アルコキシドとしては、LiOCH<sub>3</sub>、NaOCH<sub>3</sub>、KOCH<sub>3</sub>、LiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、KOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、LiO(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、NaO(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、KO(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)などがあげられ、金属水酸化物としては、LiOH、NaOH、KOHなどがあげられる。また、金属アミド化合物としては、LiNH<sub>2</sub>、NaNH<sub>2</sub>、KNH<sub>2</sub>、LiN(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、NaN(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>などがあげられ、金属ハイドライド化合物としては、LiH、NaH、KHなどがあげられる。アミン類としては、トリエチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、ジアザビシクロウンデカンなどがあげられる。中でも、有機溶媒への溶解性の点で、LiO(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、NaO(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、KO(t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)、LiN(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、NaN(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>が好ましい。

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、KN(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>、アンモニア、アミン類が好ましい。さらに、蛍光強度がより強くなる点で、アンモニア、トリエチルアミンがより好ましく、揮発性が高く、処理後に残存しにくい点で、アンモニアが特に好ましい。

【0010】本発明の高分子蛍光体の製造方法は、粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程を含む。この工程は、二回以上含まれていてもよい。粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程においては、粗高分子蛍光体を有機溶媒に溶解させた状態で、アルカリと接触することが、接触効率の点で、好ましい。アルカリと接触させる方法としては、(a)アルカリをそのまま粗高分子蛍光体を溶解させた溶液に添加する方法；(b)アルカリを溶媒に溶解させて粗高分子蛍光体を溶解させた溶液に添加する方法；(c)アルカリを溶解させた溶液に、粗高分子蛍光体を溶解させた溶液を添加する方法、(d)アルカリを溶解させた溶媒に、粗高分子蛍光体を分散させる方法などが挙げられる。方法(b)、(c)のアルカリを溶解させる溶媒は、有機溶媒であっても水であってもよい。また粗高分子蛍光体を有機溶媒に溶解させる場合には、アルカリを溶解させる溶媒は、溶解させた有機溶媒と均一混合する溶媒でもよいし、均一混合しない溶媒であってもよい。有機溶媒のなかでは、粗高分子蛍光体を溶解させた有機溶媒と同じ有機溶媒が好ましい。

【0011】アルカリと接触させる工程においては、必要に応じ、溶液を攪拌・振とうするなどして、アルカリと高分子蛍光体の接触効率を向上させることができる。アルカリと接触させる時間は、特に制限はないが、十分な溶解性向上効果を得るためにには、通常30分以上20時間以下、好ましくは1時間以上20時間以下である。また、アルカリと接触させる温度は、通常10°C以上200°C以下であり、室温以上溶媒の沸点未満であることが好ましい。用いる溶媒にもよるが、30°C以上150°C以下が実用的でありより好ましく、50°C以上100°C以下がさらに好ましい。ただし、アンモニアのような揮発性の高いアルカリを用いる場合は、室温付近での処理が好ましい。処理中は、高分子蛍光体の変質を抑制するため、不活性雰囲気でシールすることが好ましく、また、高分子蛍光体溶液に吸収される波長の光が当たらぬよう、遮光することが好ましい。

【0012】また、本発明において、粗高分子蛍光体をアルカリと接触させる工程は、粗高分子蛍光体を合成する工程と、工程を分けずに連続して実施してもよい。例えば、溶液として存在する粗高分子蛍光体を沈殿として分離せず、溶液のまま、アルカリと接触させる方法などが挙げられる。

【0013】本発明の製造方法においては、アルカリと接触させる程の他に、必要に応じ、中和、洗浄、再沈殿、乾燥その他の工程を含んでいてもよい。上記アルカリ

りと接触させる工程の後、高分子蛍光体からアルカリを除く工程を設けることが好ましい。アルカリを除くためには、中和処理を行ってから十分に洗浄するか、アルカリをよく溶かす溶媒を用いて十分に洗浄すればよい。また、アルカリと接触させて得られた高分子蛍光体を、一旦良溶媒に溶かしてから、貧溶媒を用いて再沈する処理によっても、アルカリを除くことができる。アンモニアのように揮発性の高いアルカリを除くためには、単に減圧乾燥するか、不活性雰囲気で加熱するだけでもよい。

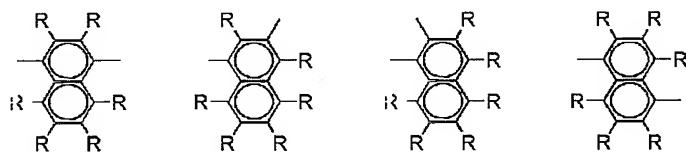
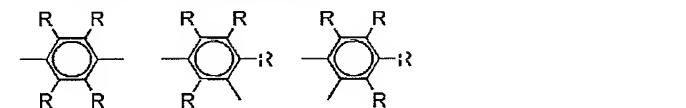
【0014】乾燥の際には、残存する溶媒が十分に除去される条件であればよい。高分子蛍光体の変質を防止するために、不活性雰囲気で遮光して乾燥することが好ましい。また、高分子蛍光体が熱的に変質しない温度で乾燥することが好ましい。

【0015】本発明の高分子蛍光体は、典型的には、分子量がポリスチレン換算で  $10^4 \sim 10^8$  であり、それらの繰り返し構造の合計数は、繰り返し構造やその割合、重合後の処理方法によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは 20 ～ 10000、さらに好ましくは 30 ～ 10000、特に好ましくは 50 ～ 5000 である。本発明の高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合後やアルカリ処理後

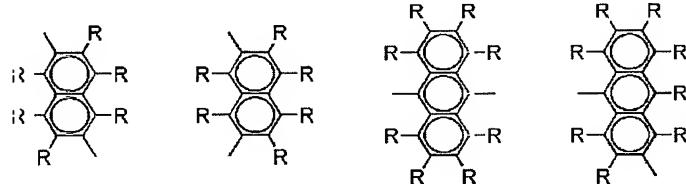
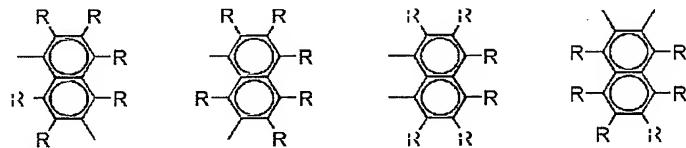
に、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0016】次に粗高分子蛍光体について説明する。粗高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^4 \sim 10^8$  であり、上記式 (1) で示される繰り返し単位を 1 種類以上含み、通常それらの繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の 10 モル%以上 100 モル%以下であり、アルカリと接触させる効果を十分に得るためにには、30 モル%以上 100 モル%以下であることがより好ましく、50 モル%以上 100 モル%以下であることがさらに好ましい。上記式 (1) において、 $Ar_1$  は、アリーレン基、または複素環化合物基である。該アリーレン基は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が通常、6 個以上 60 個以下からなり、該複素環化合物基は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が通常、4 個以上 60 個以下からなる。なお「主鎖部分に含まれる炭素原子数」とは、 $Ar_1$  が置換基を有していても、 $Ar_1$  の炭素原子数は、該置換基の炭素原子数を含まないことを意味する。 $Ar_1$  としては、高分子蛍光体の蛍光特性を損なわないように選択すればよく、具体的な例としては以下に例示された二価の基が挙げられる。

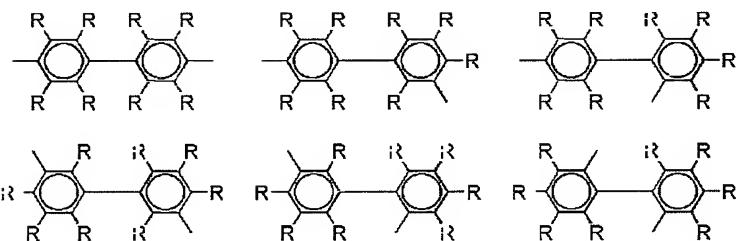
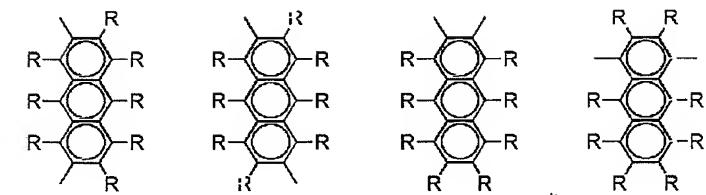
【0017】



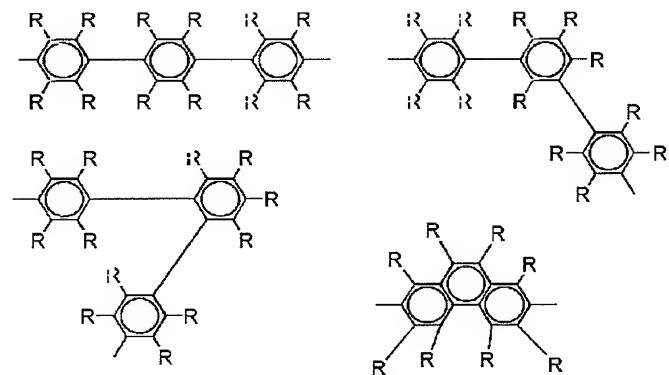
【0018】



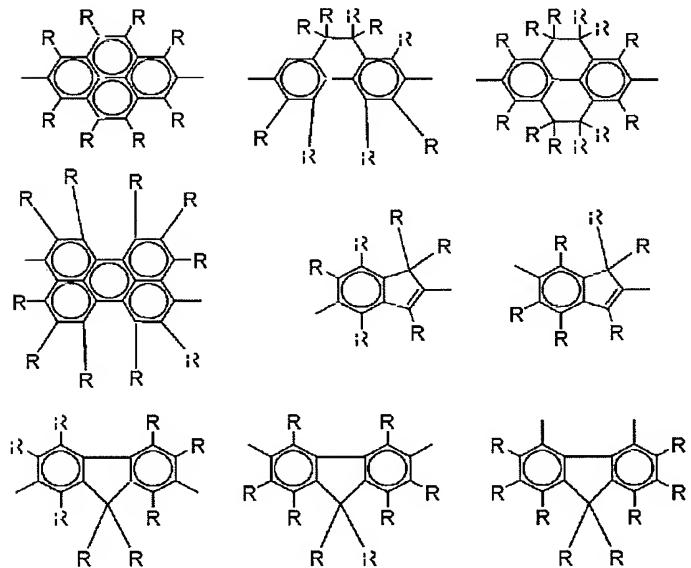
【0019】



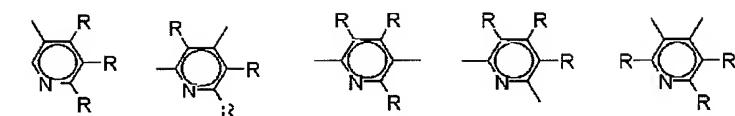
【0020】



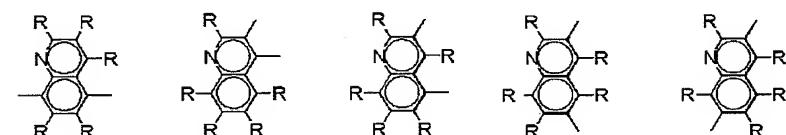
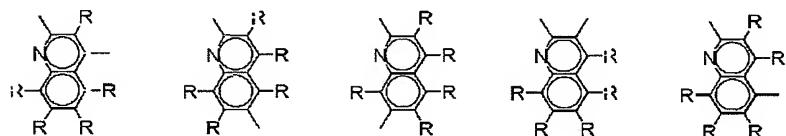
【0021】



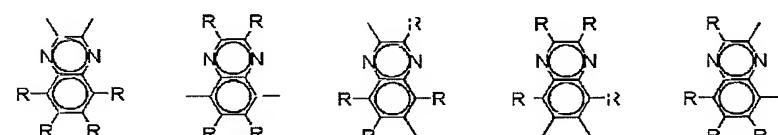
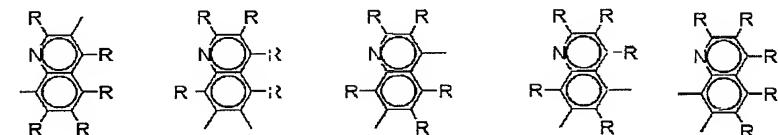
【0022】



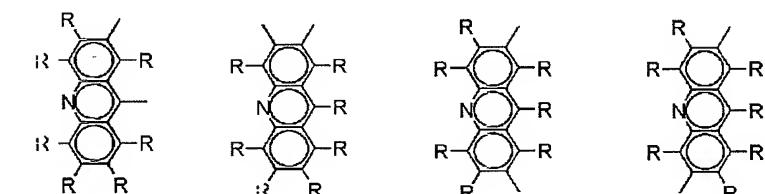
【0023】



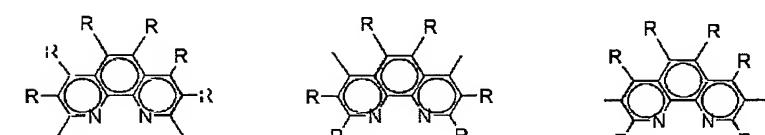
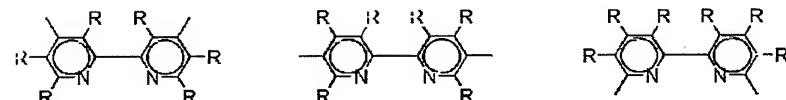
【0024】



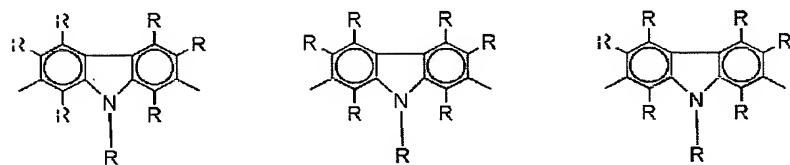
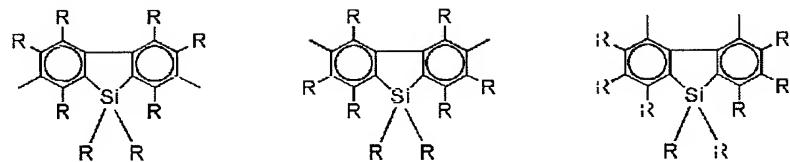
【0025】



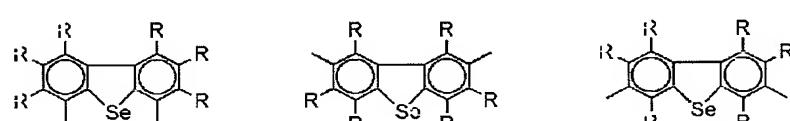
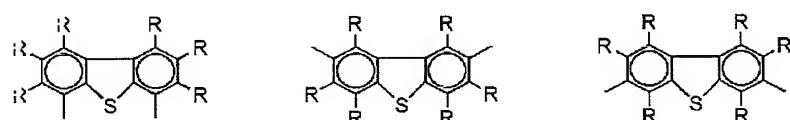
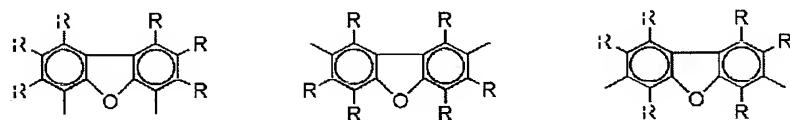
【0026】



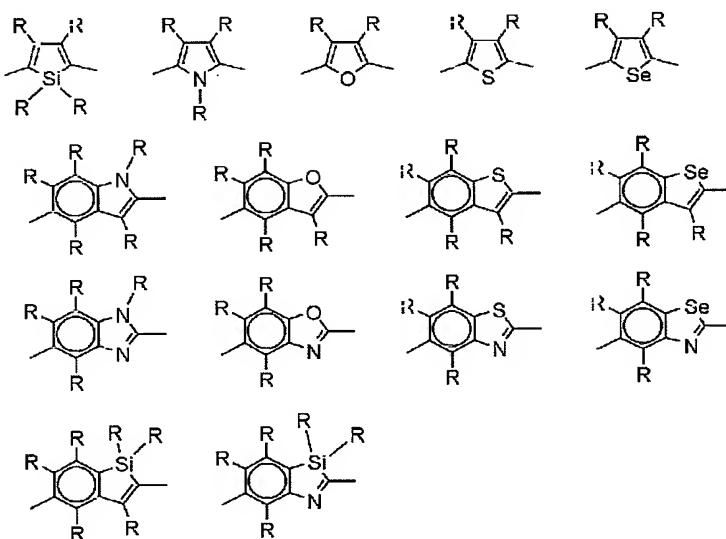
【0027】



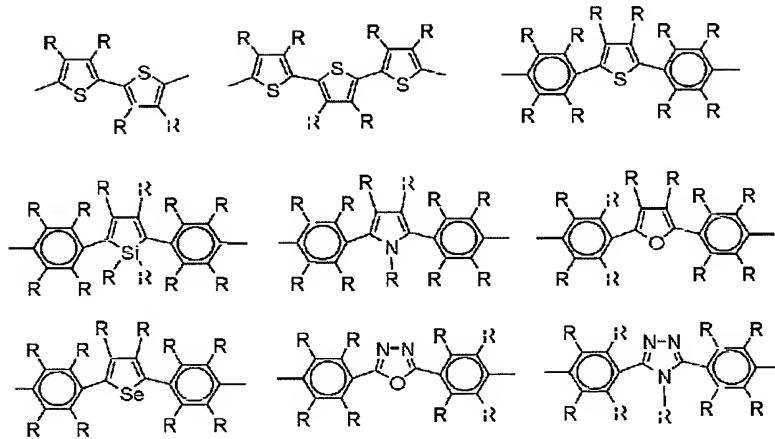
【0028】



【0029】



【0030】



【0031】ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。Ar<sub>1</sub>が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なっていてもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子でない置換基を少なくとも1つ以上有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0032】Rが、水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合について述べる。アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0033】アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-

一エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0034】アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0035】アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～60程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、i-プロピルシリル基、ブチルシリル基、i-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-

—エチルヘキシル—ジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチル—ジメチルシリル基が好ましい。

【0036】アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1～40程度であり、具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、i-ブロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ベンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ベンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0037】アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基が好ましい。

【0038】アリールオキシ基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェノキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェノキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0039】アリールアルキル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基などが例示され、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキル基が好ましい。

【0040】アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基などが例示され、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシ基が好ましい。

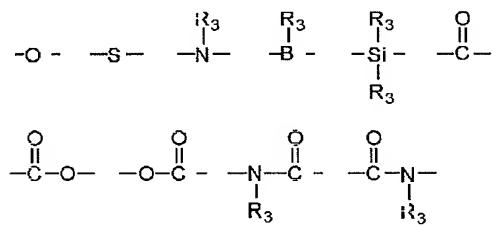
【0041】アリールアミノ基は、炭素数は通常6～60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ

基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニルアミノ基、ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0042】複素環化合物基は、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルチエニル基、ピリジル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルピリジル基が好ましい。

【0043】Rの例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、Ar<sub>1</sub>の置換基のうちの1つ以上に環状または分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。また、複数のRが連結して環を形成していてもよい。さらに、Rがアルキル鎖を含む基の場合は、該アルキル鎖は、ヘテロ原子を含む基で中断されていてもよい。ここに、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。ヘテロ原子を含む基としては、例えば、以下の基が挙げられる。

## 【0044】



ここで、R<sub>3</sub>としては、例えば、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基が挙げられる。

【0045】さらに、Rの例のうち、アリール基や複素環化合物基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

【0046】上記式(1)において、nは0または1である。上記式(1)におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。

【0047】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が、水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合について述べる。アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-ブロピル基、ブチル基、i-ブチル

基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0048】アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニル基が好ましい。

【0049】複素環化合物基は、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0050】また、粗高分子蛍光体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてもよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。なお、本発明の製造方法で得られた高分子蛍光体も製造に使用した粗高分子蛍光体と実質的に同じ繰り返し単位を有する。

【0051】該粗高分子螢光体の合成法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物との Wittig反応による重合、ジビニル化合物とジハロゲン化合物とのもしくはビニルハロゲン化合物単独での Heck反応による重合、ジアルデヒド化合物とジ亜磷酸エステル化合物との Horner-Wadsworth-Emmons法による重合、ハロゲン化メチル基を2つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を2つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ジアルデヒド化合物とジアセトニトリル化合物との Knoevenagel反応による重合などの方法、ジアルデヒド化合物の McMurry反応による重合などの方法が例示される。

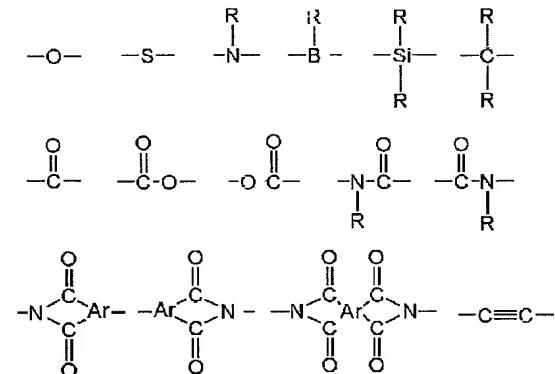
【0052】また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーから Suzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法、FeCl<sub>3</sub>等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有す

る中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0053】本発明の高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、粗高分子蛍光体の重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましい。

【0054】なお、該粗高分子螢光体は、螢光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式(1)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役部分で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。上記非共役部分を含む結合構造としては、以下に示すもの、以下に示すものとビニレン基を組み合わせたもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。

【0055】



また、該粗高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帶びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帶びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0056】また、高分子LEDの発光材料として用いられる場合は、薄膜からの発光を利用するので該粗高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。該粗高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリ、n-ブチルベンゼン、ジオキサンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0057】次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDの構造としては、少なくと

も一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に発光層を有しており、本発明の製造方法で得られた高分子蛍光体が、該発光層中に含まれることを特徴とする。また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極/発光層/陰極
- b) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極
- c) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極
- d) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

(ここで、/は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0058】ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0059】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と一般に呼ばれることがある。

【0060】さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファーレイヤーを挿入してもよい。積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0061】本発明において、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極/電荷注入層/発光層/陰極
- f) 陽極/発光層/電荷注入層/陰極
- g) 陽極/電荷注入層/発光層/電荷注入層/陰極
- h) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/陰極
- i) 陽極/正孔輸送層/発光層/電荷注入層/陰極
- j) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電荷注入層/陰極
- k) 陽極/電荷注入層/発光層/電子輸送層/陰極
- l) 陽極/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- m) 陽極/電荷注入層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極

層/陰極

- n) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極
- o) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極
- p) 陽極/電荷注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/電荷注入層/陰極

【0062】電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0063】上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^3 \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^2 \text{ S/cm}$ 以下がより好ましく、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^1 \text{ S/cm}$ 以下がさらに好ましい。通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^3 \text{ S/cm}$ 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドープする。

【0064】ドープするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脑スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。電荷注入層の膜厚としては、例えば1nm～100nmであり、2nm～50nmが好ましい。

【0065】電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン(銅フタロシアニンなど)、カーボンなどが例示される。

【0066】膜厚2nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0067】具体的には、例えば、以下のq)～a b)

の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚2 nm以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚2 nm以下の絶縁層／陰極

【0068】高分子LED作成の際に、本発明の製造方法で得られた、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけによく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0069】発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0070】本願発明の高分子LEDにおいては、発光層に本発明の製造方法で得られた上記高分子蛍光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本願発明の高分子LEDにおいては、上記高分子蛍光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子蛍光体を含む発光層と積層されていてもよい。該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチレン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシ

キノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0071】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0072】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0073】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0074】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0075】ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0076】ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族ア

ミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0077】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0078】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0079】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0080】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0081】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0082】本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0083】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-1353

59号公報、同2-135361号公報、同2-20998号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0084】これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-セチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0085】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0086】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0087】溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンドルコート法、キャスティング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0088】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(4-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0089】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホール

が発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0090】本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0091】本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NE SAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μmであり、好ましくは20 nm～1 μmであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

【0092】本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の

積層構造としてもよい。陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μmであり、好ましくは20 nm～1 μmであり、さらに好ましくは50 nm～500 nmである。

【0093】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していくてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0094】該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るために、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るために、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にON/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極とともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッセイブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。さらに、前記面状の発光

素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

#### 【0095】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーキューションクロマトグラフィー (GPC) によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

#### 【0096】実施例1

＜高分子蛍光体1の合成＞2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシレンジクロリド0.166gと4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル-p-キシリレンジクロリド9.77gとを乾燥1,4-ジオキサン1850gに溶解し、15分間窒素でバブリングし脱気した後、反応溶液を95℃まで昇温した。この溶液に、t-ブロキシカリウム7.4g/乾燥1,4-ジオキサン100gの溶液を5分で滴下した。さらにこの溶液を97℃に昇温した後、t-ブロキシカリウム5.6g/乾燥1,4-ジオキサン100gの溶液を滴下した。そのまま97~98℃で2時間反応させた。反応後、50℃に冷却し、酢酸7.0g/1,4-ジオキサン7.0gの混合液を加えて中和した。室温に放冷後、この反応液を攪拌したメタノール中に注ぎこんだ。次に析出した沈殿をろ別し、メタノールで洗浄する工程を2回繰り返した。得られた沈殿を50℃で8時間減圧乾燥して重合体を得た。次に、この重合体をテトラヒドロフランに溶解し、これをメタノール中に注ぎ込み、再沈精製した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、50℃で8時間減圧乾燥して重合体4.41gを得た。

【0097】＜アルカリ処理＞該重合体のうち0.93gを乾燥1,4-ジオキサン320gに溶解し、15分間窒素でバブリングし脱気した後、溶液を90℃まで昇温した。この溶液に、t-ブロキシカリウム1.3g/乾燥1,4-ジオキサン20gの溶液を5分で滴下した。さらにこの溶液を93℃に昇温し、9時間攪拌を続けた。その後、50℃に冷却し、酢酸1.1g/1,4-ジオキサン1.1gの混合液を加えて中和した。室温に放冷後、この反応液を攪拌したイオン交換水中に注ぎこんだ。次に析出した沈殿をろ別し、メタノールで洗浄した。これを50℃で4時間減圧乾燥して重合体0.88gを得た。さらに、これをテトラヒドロフランに溶解し、これをメタノール中にそそぎ込み、再沈精製した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、50℃で5.5時間減圧乾燥して、重合体0.85gを得た。該重合体を高分子蛍光体1と呼ぶ。

【0098】該高分子蛍光体1のポリスチレン換算の数

平均分子量は、 $1.6 \times 10^5$ であった。高分子蛍光体1の0.4%トルエン溶液は、加熱すると均一な溶液となり、室温にてもゲル化しなかった。

#### 【0099】比較例1

実施例1において、アルカリ処理を行う前の粗高分子蛍光体を高分子蛍光体2と呼ぶ。該高分子蛍光体2のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $4.3 \times 10^5$ であった。高分子蛍光体2の0.4%トルエン溶液は、加熱すると均一な溶液となつたが、室温にてもゲル化した。

#### 【0100】実施例2

＜素子の作成および評価＞スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron)を用いてスピンドルにより50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で120℃で5分間乾燥した。次に、高分子蛍光体1の0.4wt%クロロホルム溶液を用いてスピンドルにより100nmの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、陰極バッファー層として、フッ化リチウムを0.4nm、陰極として、カルシウムを25nm、次いでアルミニウムを40nm蒸着して、高分子LEDを作製した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-6}$  Torrであった。得られた素子に電圧を印加することにより、高分子蛍光体1からのEL発光が得られた。発光開始電圧は、約3Vであり、発光効率は最大約6.8cd/Aであった。

#### 【0101】実施例3

＜高分子蛍光体3の合成＞不活性雰囲気下にて、9,9-ジオクチルフルオレン-2,7-ビス(エチレンポロネート)(900mg、1.641mmol)、2,7-ジブロモ-9,9-ジオクチルフルオレン(914mg、1.723mmol)、およびaliquat 336(660mg)をトルエン(30ml)に溶解させ、これに炭酸カリウム(680mg、4.923mmol)の水溶液(30ml)を加えた。さらにテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(57mg、0.0492mmol)を加え、20時間加熱環流した。放冷後分液し、有機層を水洗した。この有機層をメタノール(300ml)に滴下し、析出した沈殿を汎別した。シリカゲルクロマトグラフィー(トルエン)にて精製し、重合体を得た。収量は、863mgであった。該重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $1.3 \times 10^4$ であった。＜アルカリ処理＞次に、得られた重合体のうち50mgをトルエンに溶解させて4gの溶液とした。この溶液と25%アンモニア水2mlとを密閉容器中で混合し、室温で3時間攪拌した。静置してトルエンと水に分離した後、分液してトルエン部分を回収した。この溶液をメタノール100ml中へ添加して攪拌し、生じた沈殿を汎別した。これをメタノールで洗浄し、生じた沈殿を汎別した。これをメタノールで洗浄し、

た後、減圧下、50°Cで2時間乾燥して、重合体3.8mgを得た。該重合体を高分子蛍光体3と呼ぶ。高分子蛍光体3は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に可溶であった。

【溶解性】高分子蛍光体3の1.5%トルエン溶液を冷蔵庫(約10°C)に一晩保管すると柔らかいゲル状になつたが、室温に戻すとすぐに均一な溶液になつた。

【蛍光特性】高分子蛍光体3の0.4wt%クロロホルム溶液を石英板上にスピンドルコートして、高分子蛍光体3の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとを、それぞれ紫外可視吸収分光光度計(日立製作所UV3500)および蛍光分光光度計(日立製作所850)を用いて測定した。蛍光強度の算出には、350nmで励起した時の蛍光スペクトルを用いた。横軸に波数をとってプロットした蛍光スペクトルの面積を、350nmでの吸光度で割ることにより蛍光強度の相対値を求めた。高分子蛍光体3の蛍光ピーク波長は、428nmで、蛍光強度の相対値は3.1であった。

#### 【0102】比較例2

実施例3において、アルカリ処理を行う前の粗高分子蛍光体を高分子蛍光体4と呼ぶ。該高分子蛍光体4を用い、実施例3と同じ方法で紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定し、蛍光強度の相対値を求めた。高分子蛍光体4の蛍光ピーク波長は、426nmで、蛍光強度の相対値は0.26であった。また、高分子蛍光体4の1.5%トルエン溶液を冷蔵庫(約10°C)に一晩保管するとゲル状になり、室温に戻してもすぐには均一な溶液にならなかつた。

#### 【0103】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られる高分子蛍光体は、有機溶媒に対する溶解性が優れており、高分子LEDやレーザー用色素として好適に用いることができる。また、該製造方法で得られる高分子蛍光体を用いた高分子LEDは、低電圧、高発光効率である。したがつて、該高分子LEDは、バックライトとしての曲面状や面状光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。